

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 42 22 194 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 22 194.3
㉑ Anmeldetag: 7. 7. 92
㉒ Offenlegungstag: 13. 1. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 09 D 5/46
C 09 D 5/03
C 09 D 183/00
C 09 D 133/14
B 05 D 1/38
B 05 D 7/26
// (C09D 183/00,
167:00)C09D 17/00,
7/12,7/06,5/38,C08G
63/20

DE 42 22 194 A 1

㉔ Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

㉕ Erfinder:
Kranig, Wolfgang, Dr., 4403 Senden, DE; Cibura,
Klaus, Dr., 4400 Münster, DE; Woltering, Joachim,
Dr., 4400 Münster, DE; Hilger, Christopher, Dr., 4400
Münster, DE; Rademacher, Josef, Dr., 4400 Münster,
DE

㉖ Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung und für dieses Verfahren geeignete Pulverlacke

㉗ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen, bei dem ein pigmentierter Basislack vorlackiert wird, die so erhaltene Basislackschicht mit einem Pulverklarlack überlackiert wird und anschließend Basislackschicht und Klarlackschicht zusammen eingebrannt werden. Als Pulverklarlack wird erfindungsgemäß ein Pulverlack eingesetzt, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylarharz als Bindemittel und eine Mischung aus (A) einem Polyanhydrid und (B) einem carboxylgruppenhaltigen Polyesterharz als Vernetzungsmittel enthält. Das Polyesterharz ist herstellbar, indem ein Diol (b1), eine Verbindung (b2), die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen enthält und (b3) eine Dicarbonsäure in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 umgesetzt werden.

DE 42 22 194 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 93 308 082/181

13/56

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen auf einer Substratoberfläche, bei dem

- 1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- 2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird
- 3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthält und anschließend
- 4) die Basislackschicht zusammen mit der Pulverklarlackschicht eingebrannt wird.

Die Erfindung betrifft auch Pulverlacke, die ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthalten.

Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen ist bekannt. Mit diesem Verfahren gelingt es, Lackierungen (insbesondere für Automobile) herzustellen, die insbesondere hinsichtlich Glanz, Deckfähigkeit, dekorativem Effekt, Witterungsbeständigkeit und Reparaturfähigkeit deutliche Vorteile gegenüber einschichtigen Lackierungen aufweisen. Um diese Vorteile zu erreichen, müssen jedoch Lacke eingesetzt werden, die ganz besondere, auf das oben beschriebene Lackierverfahren abgestimmte Eigenschaften aufweisen.

Der in Stufe (1) aufgetragene Basislack sorgt für Farbe, Deckfähigkeit und Effekt (insbesondere bei Verwendung von Metallpigmenten für den Metalleffekt).

Die nach Applikation des Basislacks erhaltene pigmentierte Basislackschicht wird vorzugsweise im nicht eingebrannten Zustand mit einem Klarlack überlackiert. Anschließend werden Basislackschicht und Klarlackschicht zusammen eingebrannt. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, daß die in der Basislackschicht enthaltenen Pigmente weder während des Überlackierens mit Klarlack noch während des gemeinsamen Einbrennens in ihrer räumlichen Verteilung und/oder in ihrer räumlichen Orientierung gestört werden. Eine solche Störung führt zu Verschlechterungen des optischen Erscheinungsbildes der Lackierung. Der auf die Basislackschicht aufgetragene Klarlack soll der Zweischichtlackierung insbesondere Glanz, Fülle, Decklackstand und Widerstandsfähigkeit gegen Witterung, Chemikalien, Wasser und physikalische Belastungen verleihen. Der Klarlack darf weder während des Überlackierens der Basislackschicht noch während des Einbrennvorgangs eine Störung der Basislackschicht verursachen, er muß aber auch Klarlackfilme liefern, die nach dem Einbrennen auf der Basislackschicht gut haften und die genannten Eigenschaften zeigen.

Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist es wünschenswert, bei dem in Rede stehenden Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen als Klarlacke Pulverklarlacke einzusetzen. Es wurde daher versucht, unter Verwendung von Pulverklarlacken, die ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthalten, Zweischichtlackierungen der oben beschriebenen Art herzustellen (vgl. EP-A-2 99 420). Die so erhaltenen Zweischichtlackierungen erweisen sich jedoch als verbesserungsbedürftig.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht in der Bereitstellung eines

Verfahrens zur Herstellung von Zweischichtlackierungen der oben beschriebenen Art, bei dem in Stufe (3) ein Pulverklarlack eingesetzt wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthält und mit dem Zweischichtlackierungen herstellbar sind, die im Vergleich zu Zweischichtlackierungen des Standes der Technik verbesserte Eigenschaften haben.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren der oben beschriebenen Art gelöst, bei dem in Stufe (3) ein Pulverklarlack eingesetzt wird, der als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

A) 5 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,

b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1):(b2):(b3) = 0,0 bis 3,0:1,0:1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0:1,0:2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0:1,0:2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden,

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Zweischichtlackierungen erhalten, die gegenüber Zweischichtlackierungen des Standes der Technik verbesserte Beständigkeiten gegenüber Laugen, Baumharz, Pankreatin, Superbenzin und Methylethylketon, bessere Kratzfestigkeiten und bessere Metalleffekte aufweisen und härter sind als Zweischichtlackierungen des Standes der Technik.

In Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen geeigneten pigmentierten Basislacke eingesetzt werden. Derartige Basislacke sind dem Fachmann gut bekannt. Es können sowohl wasserverdünnbare Basislacke als auch Basislacke auf Basis von organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Geeignete Basislacke werden beispielsweise beschrieben in der US-A-3,639,147, DE-A-33 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191, US-A-3,953,644, EP-A-260 447, DE-A-39 03 804, EP-A-320 552, DE-A-36 28 124, US-A-4,719,132, EP-A-297 576, EP-A-69 936, EP-A-89 497, EP-A-195 931, EP-A-228 003, EP-A-38 127 und DE-A-28 18 100.

Es ist bevorzugt, daß in Stufe (1) ein Basislack eingesetzt wird, der ein Metallpigment, vorzugsweise ein Aluminiumplättchenpigment enthält.

In Stufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dem in Stufe (1) applizierten Basislack in einer Abdunstphase die organische Lösemittel bzw. das Wasser entzogen. Es ist bevorzugt, daß in Stufe (2) die Basislacksschicht nicht eingebrannt wird. Es ist selbstverständlich auch möglich, in Stufe (2) die Basislacksschicht wenigstens teilweise einzubrennen. Das ist aber aus ökonomischen Gründen nachteilig, weil dann zur Herstellung der Zweischichtlackierung zwei anstelle von einem Einbrennvorgang benötigt werden.

Es ist erfindungswesentlich, daß in Stufe (3) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel und als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

A) 5 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,

b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1):(b2):(b3) = 0,0 bis 3,0:1,0:1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0:1,0:2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0:1,0:2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

Unter Pulverklarlacken werden Pulverlacke verstanden, die transparent sind, d. h. sie enthalten entweder keine Pigmente oder sie sind so pigmentiert, daß sie noch transparent sind.

Unter einem epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharz wird ein Polymer verstanden, das durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar ist, wobei mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

Epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind bekannt (vgl. z. B. EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, US-A-4.091.048 und US-A-3.781.379).

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether genannt.

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt. Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppen im Molekül enthalten, sind Säuren, wie z. B. Acrylsäure und Methacrylsäure, Säureamide, wie z. B. Acrylsäure- und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z. B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z. B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 2500, vorzugsweise 500 bis 1500, besonders bevorzugt 600 bis 1200, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (gel-permeationschromatisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 1000 bis 15000, vorzugsweise von 1200 bis 7000, besonders bevorzugt von 1500 bis 5000 und eine Glasübergangstemperatur (T_g) von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60°C auf (gemessen mit Hilfe der differential scanning calorimetrie (DSC)).

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut bekannten Methoden durch radikalische Polymerisation hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverklarlacke enthalten als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

A) 5 bis 95 vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,

b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1):(b2):(b3) = 0,0 bis 3,0:1,0:1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0:1,0:2,0 bis 8,0 besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0:1,0:2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden,

wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

Als Komponente (A) können Polyanhydride von

Polycarbonsäuren oder Mischungen aus Polycarbonsäuren, insbesondere Polyanhydride von Dicarbonsäuren oder Mischungen aus Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

Derartige Polyanhydride sind herstellbar, indem der Polycarbonsäure bzw. der Mischung aus Polycarbonsäuren Wasser entzogen wird, wobei jeweils zwei Carboxylgruppen zu einer Anhydridgruppe umgesetzt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind gut bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden.

Als Komponente (A) können auch mit einem Polyol modifizierte Polyanhydride wie sie in der EP-A-299 420 beschrieben werden, eingesetzt werden.

Als Komponente (A) werden vorzugsweise lineare Polyanhydride von aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 3 bis 20, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül oder lineare Polyanhydride von Mischungen aus solchen Dicarbonsäuren eingesetzt. Konkrete Beispiele für bevorzugt eingesetzte Polyanhydride sind Poly(adipinsäureanhydrid), Poly(azelaensäureanhydrid), Poly(sebazinsäureanhydrid), Poly(dodecandisäureanhydrid) und Poly(cyclohexandicarbonsäureanhydrid).

Das als Komponente (B) eingesetzte carboxylgruppenhaltige Polyesterharz ist erhältlich, indem

- b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,
- b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und
- b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1):(b2):(b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250, umgesetzt werden.

Die Umsetzung von (b1), (b2) und (b3) wird nach den gut bekannten Methoden der Polyesterharzherstellung durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen üblicherweise bei 140 bis 240, vorzugsweise bei 160 bis 200°C.

Als Komponente (b1) wird ein Diol oder eine Mischung aus Diolen eingesetzt. Unter einem Diol wird eine organische Verbindung, die pro Molekül zwei Hydroxylgruppen enthält, verstanden. Beispiele für einsetzbare Diole sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol-A, Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Addukte von Bisphenol-A, hydriertem Bisphenol-A und Diethylenglykol. Als Komponente (b1) werden vorzugsweise aliphatische oder cycloaliphatische Diole mit 2 bis 16, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül oder Mischungen aus solchen Diolen eingesetzt.

Als Komponenten (b2) wird eine Verbindung eingesetzt, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder

eine Mischung aus solchen Verbindungen.

Als Komponente (b2) können beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül mindestens drei Hydroxylgruppen enthalten. Beispiele für solche Verbindungen sind Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Trimethylethanol und Glycerin.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül zwei Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe enthalten. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist Dimethylolpropionsäure.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül zwei primäre Amino- und eine Hydroxylgruppe enthalten. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist Diaminopropanol.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül mindestens drei Carboxyl- bzw. mindestens eine Säureanhydrid- und eine Carboxylgruppe enthalten. Beispiele für derartige Verbindungen sind Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure und Pyromellithsäureanhydrid.

Als Komponente (b3) wird eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden eingesetzt. Beispiele für einsetzbare Dicarbonsäuren sind gesättigte und ungesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Sebazinsäure, Azelaensäure, Dodecandisäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Hexahydrophthalsäure und Tetrahydrophthalsäure. Beispiele für einsetzbare Dicarbonsäureanhydride sind die Anhydride der genannten Säuren.

Als Komponente (b3) können auch aromatische Dicarbonsäuren und deren Anhydride, wie z. B. Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure eingesetzt werden. Der Einsatz von aromatischen Dicarbonsäuren und deren Anhydriden ist weniger bevorzugt.

Die Mischung aus (A) und (B) wird üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen des epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen, wobei jede Anhydridgruppe als zu einer Carboxylgruppe äquivalent angesehen wird. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden. Bei dieser Titration wird für jede Anhydridgruppe eine monofunktionelle Carboxylgruppe bestimmt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke können neben dem epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharz und der Mischung aus (A) und (B) noch einen oder mehrere Vernetzungskatalysatoren, transparente Pigmente sowie weitere, für Pulverlacke übliche Zusätze wie z. B. UV-Stabilisatoren und Verlaufshilfsmittel enthalten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke können hergestellt werden, indem das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz, die Mischung aus (A) und (B) sowie gegebenenfalls weitere übliche Zusätze vermischt werden, die Mischung extrudiert und das erhaltene Extrudat vermahlen wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zweischichtlackierungen können auf beliebige Substrate, wie z. B. Metall, Holz, Glas oder Kunststoff appliziert werden. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise Zweischichtlackierungen für Automobilkarosserien hergestellt.

Aus den erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacken können durch Zumischen von weißen oder farbigen Pigmenten auch farbige Pulverlacke hergestellt

werden. Diese Pulverlacke können auch zur einschichtigen Beschichtung von beliebigen Substraten, wie z. B. Metall, Holz, Glas oder Kunststoff eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke können mit Hilfe aller für Pulverlacke gebräuchliche Applikationstechniken appliziert werden. Die Pulverlacke werden vorzugsweise elektrostatisch appliziert.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

1. Herstellung eines epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes

Zu 30,0 Gewichtsteilen Xylol wird innerhalb von 4 Stunden eine Mischung aus 37,06 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 14,40 Gewichtsteilen Glycidylmethacrylat, 9,00 Gewichtsteilen n-Butylacrylat und 6,54 Gewichtsteilen Styrol bei 120°C gegeben. Beginnend mit der Zugabe der Monomerenmischung werden 3,0 Teile tert. Butylper-2-ethylhexanoat (TBPEH; Hersteller: Peroxid Chemie) innerhalb von 4,5 Stunden zugegeben. Während der Zugabe der Monomerenmischung und des Peroxids beträgt die Reaktionstemperatur 140°C. Diese Temperatur wird nach Beendigung der Zugabe des Peroxids noch für eine Stunde gehalten. Dann wird das Xylol bei vermindertem Druck entfernt, das Kunstharz auf 180°C erhitzt und aus dem Reaktionsgefäß abgelassen. Das erhaltene Polyacrylatharz weist ein Epoxidäquivalentgewicht von 686 g/mol auf.

2. Herstellung der Komponente (A)

67,2 Gewichtsteile Dodecandisäure werden zusammen mit 29,8 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid in ein Reaktionsgefäß mit Rückflußfühler eingewogen. Die Mischung wird langsam erhitzt bis Rückfluß einsetzt und 3 Stunden unter Rückfluß belassen. Danach wird die entstandene Essigsäure abdestilliert. Anschließend wird das Reaktionsprodukt nochmals mit 3,00 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid versetzt und für eine Stunde auf Rückflußtemperatur erhitzt. Schließlich wird die entstandene Essigsäure abdestilliert und das Reaktionsprodukt bei 90°C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen.

3. Herstellung der Komponente (B)

3.1. 153,3 g Hexandiol-1,6, 370,6 g Trimethylolpropan, 119,9 g Diethylenglykol und 1419,3 g Hexahydrophthalsäureanhydrid werden in einen Reaktionskessel eingewogen.

Die Mischung wird langsam aufgeheizt und das entstehende Wasser dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Wasserabscheiders entzogen. Sobald das Reaktionsprodukt eine Säurezahl von 160 erreicht hat wird abgekühlt und bei 100°C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen. Das so erhaltene carboxylgruppenhaltige Polyesterharz weist eine Glasübergangstemperatur (T_g) von 26°C auf.

3.2. 612,9 g Cyclohexandimethanol-1,4, 513,9 g Bernsteinsäureanhydrid, 792,4 g Hexahydrophthalsäureanhydrid und 328,8 g Trimethylolpropan werden in einen Reaktionskessel eingewogen. Die Mischung wird langsam aufgeheizt und das entstehende Wasser dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Wasserabscheiders entzogen. Sobald das Reaktionsprodukt eine Säurezahl von 135 erreicht hat, wird abgekühlt und bei 100°C aus dem

Reaktionsgefäß abgelassen. Das so erhaltene carboxylgruppenhaltige Polyesterharz weist eine Glasübergangstemperatur (T_g) von 25°C auf.

4. Herstellung erfindungsgemäßer Pulverklarlacke

4.1. 1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 124 g der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A), 438 g der gemäß Punkt 3.1 hergestellten Komponente (B), 48,8 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG), 32,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG), 813 g Benzoin und 8,13 g eines Verlaufsmittels auf Polyacrylatharzbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel KGaA) in einer Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Knetter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraums 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt.

4.2. 1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 126,7 g der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A), 553,3 g der gemäß Punkt 3.1 hergestellten Komponente (B), 53,9 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG), 36,0 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG), 9,0 g Benzoin und 9,0 g eines Verlaufshilfsmittels auf Polyacrylatharzbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel KGaA), in einer Vorschneidemühle zerkleinert und gemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Knetter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraumes 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt.

5. Herstellung von Pulverklarlacken des Standes der Technik

5.1. Herstellung eines gemäß der Lehre der EP-A-299 420 modifizierten polymeren Anhydrids

874 Gewichtsteile der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A) werden mit 97,8 Gewichtsteilen Trimethylolpropan versetzt und die Reaktionsmischung 1,5 Stunden lang bei 130°C gehalten. Anschließend wird das Reaktionsprodukt bei 90°C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen.

5.2. Herstellung eines Pulverklarlackes gemäß Lehre der EP-A-299 420

1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 380 g des gemäß Punkt 5.1 modifizierten polymeren Anhydrides, 44,2 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG) 29,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG) 7,4 g Benzoin und 7,4 g eines Verlaufsmittels

auf Polyacrylatbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel) in einer Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraums 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt. In diesem Pulverlack ist so viel des gemäß Punkt 5.1 modifizierten polymeren Anhydrides enthalten, daß — wie in den gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfindungsgemäßen Pulverlacken — pro Epoxidgruppe des Polyacrylatharzes eine freie Carboxylgruppe bzw. eine Anhydridgruppe des Vernetzungsmittels vorhanden ist. Von den übrigen Komponenten wurden jeweils so viel eingesetzt, daß die prozentualen Anteile — bezogen auf den Gehalt an Bindemittel plus Vernetzungsmittel gleich 100 Gew.-% — denen in den gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfindungsgemäßen Pulverklarlacken entsprechen.

5.3. Herstellung eines Pulverklarlackes, der ausschließlich die Komponente (A) als Vernetzungsmittel enthält

1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 380 g der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A), 44,2 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG), 29,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG), 7,4 g Benzoin und 7,4 g eines Verlaufsmittels auf Polyacrylatharzbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel KGaA) in einer Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraumes 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt. In diesem Pulverlack sind so viel des gemäß Punkt 5.1 modifizierten polymeren Anhydrides enthalten, daß — wie in den gemäß Punkt 4.1 und 4.2 hergestellten erfindungsgemäßen Pulverklarlacken — pro Epoxidgruppe des Polyacrylatharzes eine freie Carboxylgruppe bzw. eine Anhydridgruppe des Vernetzungsmittels vorhanden ist. Von den übrigen Komponenten wurde jeweils so viel eingesetzt, daß die prozentualen Anteile — bezogen auf den Gehalt an Bindemittel plus Vernetzungsmittel gleich 100 Gew.-% — denen in den gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfindungsgemäßen Pulverlacken entsprechen.

6. Herstellung von Zweischichtlackierungen

Auf mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem handelsüblichen Füller beschichtete phosphatierte Stahlbleche wird ein handelsüblicher, Polyurethan, Polyester und Melaminharz enthaltender wasserverdünnbarer, mit Aluminiumplättchen pigmentierter Basislack so appliziert, daß eine Trockenfilmdicke von 12 bis 15 µm erhalten wird. Der applizierte Basislack wird 10 Minuten bei Raumtemperatur und 10 Minuten bei 80°C getrocknet. Auf die so beschichteten

Stahlbleche werden dann die gemäß Punkt 4.1., 4.2., 5.2. und 5.3 hergestellten Pulverklarlacke elektrostatisch so überlackiert, daß eine Filmdicke des Klarlackes von 50 bis 60 µm erhalten wird. Schließlich werden Basislack und Pulverklarlack 20 Minuten bei 160°C (Objekttemperatur) eingebrannt.

Die Zweischichtlackierungen, die unter Verwendung der gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfindungsgemäßen Pulverklarlacke hergestellt worden sind, zeigen bessere Beständigkeiten gegenüber Laugen, Baumharz, Pankreatin, Superbenzin und Methyl ethylketon, bessere Kratzfestigkeiten, bessere Metalleffekte und sind härter als die Zweischichtlackierungen, die unter Verwendung der gemäß Punkt 5.2. und 5.3. hergestellten Pulverklarlacke des Standes der Technik hergestellt worden sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen auf einer Substratoberfläche, bei dem

1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird

3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthält und anschließend

4) die Basislackschicht zusammen mit der Pulverklarlackschicht eingebrannt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß der in Stufe (3) eingesetzte Pulverklarlack als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

A) 5 bis 95 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine Säureanhydridgruppe pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

B) 95 bis 5 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,

b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 umgesetzt werden

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

2. Pulverlacke, die ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

A) 5 bis 95 Gewichtsprozent einer Verbindung,

die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine Säureanhydridgruppe pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und
 B) 95 bis 5 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem.

b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,

b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 : bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 umgesetzt werden

enthalten, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in Stufe (1) aufgebrauchte Basislack ein Metallpigment, vorzugsweise ein Aluminiumplättchenpigment, enthält.

4. Verfahren oder Pulverlacke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Polyanhydrid einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure, vorzugsweise einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure ist.

5. Verwendung der Pulverlacke nach Anspruch 2 oder 4 als Pulverklarlacke zur Herstellung von Zweischichtlackierungen, wobei die Zweischichtlackierungen herstellbar sind, indem

1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird

3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Pulverklarlack gemäß Anspruch 2 oder 4, aufgebracht wird und anschließend

4) die Basislackschicht zusammen mit der Pulverklarlackschicht eingebrannt wird.

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)